解　説

ナノカーボン材料の光物性とオプトエレクトロニクス応用への新展開

勝谷　郁也，小松　夏実，河野　淳一郎

我々の生活に欠かせない元素である炭素からなるカーボン物質は，特殊な物性を示し，構造と次元により大きく変化する．特に，カーボンナノチューブ（CNT）とグラフェンの光学的・機械的・熱的特性は，基礎・応用の両面から高い関心を集めてきた．物性物理の観点からみると，グラフェンの2次元性，CNTの1次元性はともに1 nmほどの究極的な量子閉じ込め効果を生みだす．ここ数年の試料・デバイス作製の発展には目を見張るものがあり，ナノカーボン物質はフォトニクス材料としてのユニークな特性を生かして光検出器や発光素子などデバイスへの応用が近づいている．本稿では，これらの物質の基礎的な性質を振り返り，オプトエレクトロニクスへの応用に向けた最先端研究を解説する．

1.　まえがき

1985年に米国ライス大学で発見されたC_{60}フラーレン分子[1]や，1990年代初頭にIijimaらによって同定されたカーボンナノチューブ（Carbon Nanotube: CNT）[2]，さらに2004年にGeimとNovoselovによって初めて単層分離されたグラフェン[3]，これらナノカーボン物質は，電子を量子力学的に閉じ込める理想的な低次元空間（それぞれ0次元，1次元，2次元）を提供する．ヘテロ接合とナノリソ技術を駆使して作製される半導体量子構造とは異なり，ナノメートルスケールの閉じ込め機構は，これらの物質の結晶構造に自然に内蔵されている．さらに，強じんなsp^2共有結合から構成される炭素ハニカム構造は，優れた熱的・機械的性質を有するのみならず，特異なバンド構造を生みだし，それに起因する独特な電子的，磁気的，光学的物性はさまざまな応用が期待されている．

本稿では，特にCNTとグラフェンの光物性研究およびオプトエレクトロニクス応用に向けての研究における最新の成果について解説する．これらの物質は，低次元系に特有な光との強い相互作用，および電子間相互作用に起因した多様な現象を示すため，凝縮系物理学の観点から興味をもたれている．それと同時に，遠赤外から紫外にわたる超広範囲波長域での強い吸収性は太陽電池や検知器として有望であり，構造や外場に敏感に変化する発光，透過，反射特性は変調器への応用につながる．またナノチューブ研究における近年の試料作製技術の進歩には目を見張るものがあり（第2章），従来不可能であったような現象の観測と理解が進み，デバイス応用実現も眼前に迫ってきている．

2.　物質開発における新展開

2.1　単一カイラリティCNT

CNTは単層グラフェンを丸めた構造をもつ．その巻き方によって直径とらせん角が変わり，それぞれの種類のことをカイラリティ（chirality）と呼ぶ．カイラリティは(6,5)や(7,5)のような2つの整数ペアで表され，**図1(a)**はCNTの構造のいくつかの例を示している．

CNTはカイラリティによって特性が大きく変化し，半導体型や金属型となったり，図1(**b**)のように色の変化すなわち光学的性質が変化する．合成されるCNTは通常ランダムなカイラリティ分布をもつ．CNTのユニークな性質を利用するためには，複数のカイラリティが混在する状態ではなく，単一のカイラリティに分離することが必須となる．昨今の研究の進歩は目覚ましく，直接制御成長[4]や成長後精製[5]によって単一カイラリティの試料を得ることが可能となってきた．

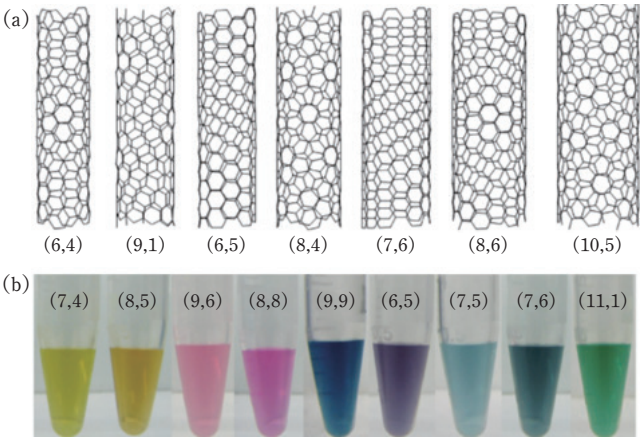


図1　(**a**)CNTの構造例．(**b**)精製水性2相抽出法により精製されたDNA分散単一カイラリティCNTの写真[8]（Adapted with permission from Ref. 8. Copyright 2016 American Chemical Society）．

ライス大学 電気コンピュータ工学科　e-mail: kono@rice.edu
分類番号　3，6
New developments in optoelectronic studies and applications of carbon nanomaterials.
Fumiya KATSUTANI, Natsumi KOMATSU, and Junichiro KONO.
Department of Electrical and Computer Engineering, Rice University（6100 Main St, Houston, TX 77005, United States）

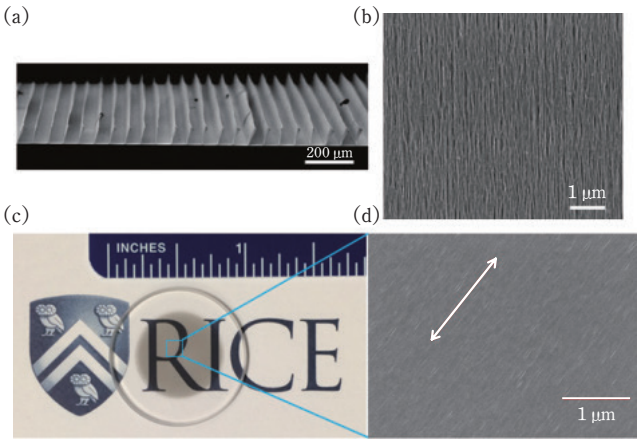


図 2　(**a**)CVD 成長による垂直配列アレイ[10]．(**b**)垂直配列アレイを倒して作られた配向膜の電子顕微鏡画像[10]（(a), (b)Adapted with permission from Ref. 10. Copyright 2010 American Chemical Society）．(**c**)真空ろ過法による CNT 膜[11]と(**d**)電子顕微鏡画像[11]．白い矢印は配向の方向を示す（(c), (d) Adapted with permission from Ref. 11. Copyright 2016 Springer Nature）．

界面活性剤もしくは DNA は，構造の異なる CNT に対して選択的吸着を示す[5]．浮力と遠心力とのバランスによって浮力密度の違いを利用した密度勾配超遠心分離法[6]，多糖類ゲルという分離媒体への吸着度の違いを利用したゲルクロマトグラフィ[7]，親水性の違いを利用した水性 2 相分離[8] などにより単一カイラリティ分離ができる．さらに，最近の研究では直径が同じでも左巻きや右巻きのように巻き方の異なる，いわゆる鏡像異性体の分離もこれらの方法で可能となった[6,8]．

2.2　CNT 配向膜

CNT が有する究極的な 1 次元性を最大限に利用するために，ナノチューブが配列した膜を作ることは大変重要である．化学気相成長法（Chemical Vapor Deposition: CVD）により CNT を**図 2**(**a**)のように垂直に成長させることが可能で[9]，垂直に配列したアレイを基板上に倒すことで図 2(**b**)のような配向膜を形成できる[10]．また，CNT 分散液を一定条件下において真空ろ過することにより，配向膜を得ることも最近発見された[11]．このような真空ろ過法で作製された CNT 配向膜は高い配向度を有し，高密度（断面積 1 μm^2 当たり約 1×10^6 個の CNT）で，任意の厚さ（数～100 nm）に制御でき，大規模（> cm^2）で，均一である．図 2(**c**)は基板上に転写された配向膜，図 2(**d**)はその電子顕微鏡画像である．この方法では，CNT のカイラリティによらず配向が可能である．さらに配向膜の光学異方性を生かした偏光板も報告された[11,12]．

3.　発光

3.1　半導体 CNT からのフォトルミネセンス

半導体型 CNT は直接遷移型の半導体であり，比較的強いフォトルミネセンス（Photoluminescence: PL）を示す．**図 3**(**a**)は，さまざまなカイラリティを含むナノチューブ分散液の PLE（PL Excitation）マップである[13]．従来の半導体量子細線や量子ドットと同様に励起エネルギー・発光エネルギーが選択的であり，かつカイラリティにユニークに依存するため，励起と発光のエネルギーを観測することでカイラリティの決定ができる．決定されたカイラリティがこの図 3(a)にも記されている．

特殊なバンド構造と 1 次元特有の強いクーロン相互作用によって CNT には暗励起子が存在することが知られているが，強い磁場の印加により暗励起子を明励起子に変換（活性化）することも可能である．これは，ナノチューブの軸方向に外部磁束が印加されたときにアハラノフ・ボーム効果により波動関数の位相が変化し，クーロン相互作用による励起子のバレー間混合が解かれるためである．図 3(**b**)は発光スペクトルの磁場依存性を示しており[14]，磁場下では縮退の取れた 2 つのバレーからの明励起子発光ピークが観測される．

3.2　単一光子発光

単一光子発光素子は量子情報処理などに必要不可欠な基本素子である．1977 年の観測[15] 以来，さまざまな物質にお

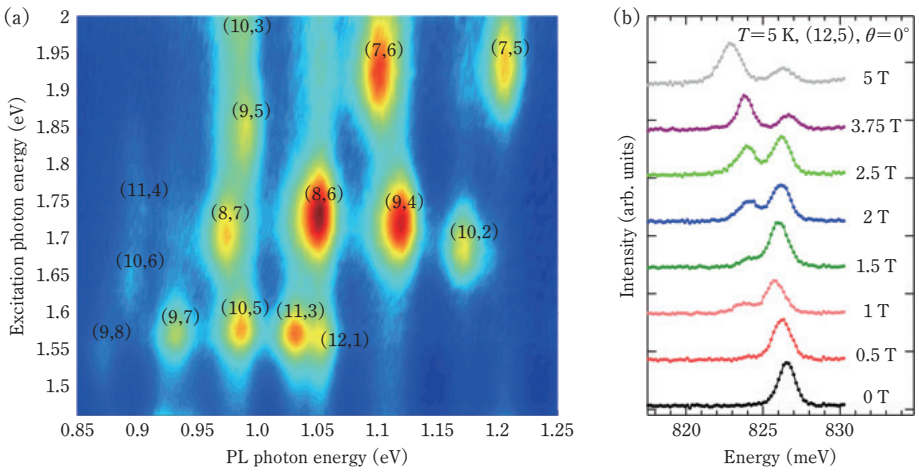


図 3　(**a**)PLE マップ[13]（Adapted with permission from Ref. 13. Copyright 2012 John Wiley and Sons）．(**b**)CNT の発光の磁場依存[14]（Adapted with permission from Ref. 14. Copyright 2008 American Physical Society）．

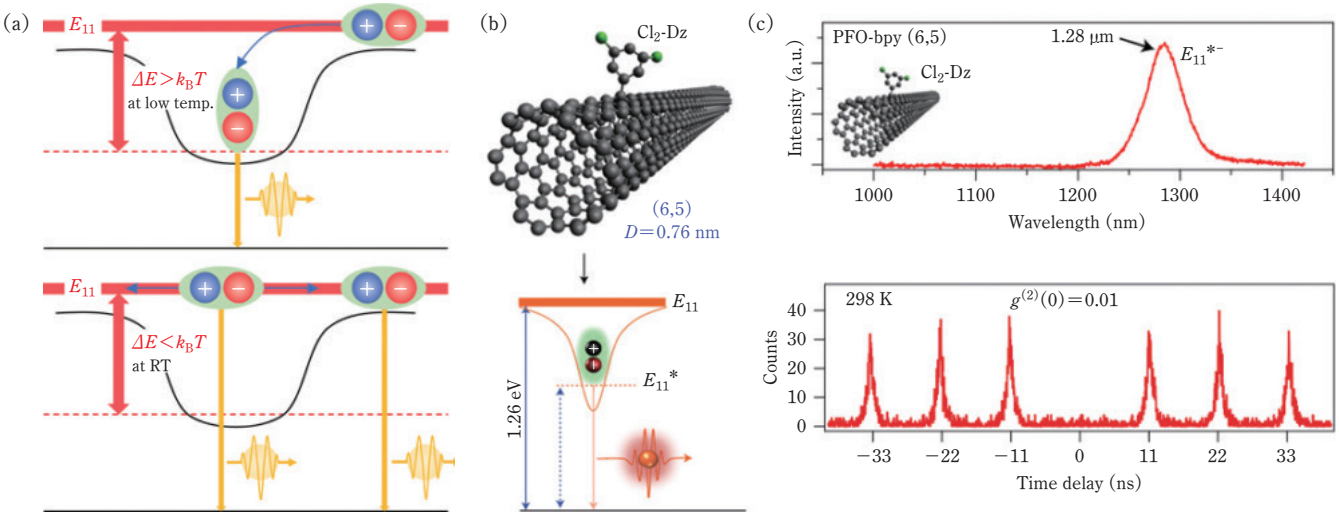


図 4　(**a**)(**b**)CNT からの単一光子発光の原理図．(a)ドーピングされていない CNT の場合，低温においては，環境要因のトラップ準位に励起子が閉じ込められるため単一光子発光が起こる．室温においては，熱エネルギーがトラップ準位エネルギー差 ΔE を上回るため励起子閉じ込めが起こらない．(b)ドーパントによるトラップ準位は室温でも熱エネルギーより大きいため，室温においても励起子が局在化する[20]．(**c**)298 K における PL スペクトラムと強度相関関数 $g^{(2)}$ [20]（(b), (c) Adapted with permission from Ref. 20. Copyright 2017 Springer Nature）．

いて単一光子発光が研究されてきたが，室温における通信波長域での単一光子発光は今なお難しい[16]．CNT は励起子準位が室温でも安定であり，カイラリティによって発光波長を変化できるので，単一光子発光素子として期待されている[16]．

単一光子発光であるかどうかは，検出器を 2 つ用いて調べる．2 次の自己相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ は，2 つの連続した光子を検出する確率で，単一光子であれば同時に 2 個以上の光子が検出されることはないので，$g^{(2)}(0) = 0$ となる．

単一光子発光を得るためには，原子や量子ドットのように安定した離散量子準位をもった局在中心が必要である．CNT では，強く結合した電子正孔対（励起子）がそのような量子準位をもった擬原子として振る舞うが，高温では自由に拡散する．環境による局在ポテンシャルは数 meV 程度しかない（**図 4**(**a**)）ため，単一光子発光は当初低温においてしか観測されなかった[17]．例えば，Högele らは CNT からの単一光子発光を初めて観測したが，これは低温における局在励起子によるものだった[18]．

Endo らは架橋 CNT を用いて室温での単一光子発光を初めて観測した[19]．Ma らは酸素ドーピングによって意図的に誘発された局在化励起子を用いて室温で単一光子発光を観測した[17]．$g^{(2)}(0)$ は室温においても 0.32 と低い．He らはアリール sp^3 欠陥による局在化励起子（図 4(**b**)）を利用し，室温において単一光子発光を観測した[20]．欠陥準位を変化することで通信波長帯域が利用できると我々は期待している．室温，波長発光 1.28 μm における $g^{(2)}(0)$ は 0.01 を記録した（図 4(**c**)）[20]．

Ishii らは架橋 CNT を用いて，局在励起子ではなくモバイルな励起子による室温での単一光子発光を観察した[16]．励起子－励起子消滅過程という，励起子同士が衝突し，うち 1 つがそのエネルギーを他方に与えることで非発光に再結合する過程を利用している．

3.3　励起子ポラリトン

励起子ポラリトンは電磁波と物質の双方の性質をもつハイブリッド準粒子であり，共振器内で励起子と光子が強く結合した際に形成される．**図 5**(**a**)と(**b**)は，角度およびスペクトル分解反射率である．図 5(a)は強い総合作用を含まないため，共振器モード（CM）のみが観測される．一方，図 5(b)は共振器内に CNT を含み，励起子と光子が強く相互作用しているため励起子遷移エネルギーと CM エネルギーの反交差が起こり，UP（Upper Polariton）と LP（Lower Polariton）という新しいモードが発生する．2 つのモードのエネルギー差はラビ分裂（$\hbar\Omega$）と呼ばれ，結合の強さに比例する．

励起子ポラリトンは，ボース・アインシュタイン凝縮やポラリトンレーザー，超流動などにつながるため，盛んに研究されてきた．従来は GaAs などの化合物半導体が用いられたが，振動子強度が高く励起子結合エネルギーの大きい有機半導体や低次元物質が近年注目されている．振動子強度の高さは強いカップリングに必要であり，高い励起子結合エネルギーは室温での動作に必要である．CNT は励起子振動子強度と励起子結合エネルギーの大きさに加え電荷キャリヤ移動度が高く，発光が近赤外域で変化できるため，励起子ポラリトンデバイスとして理想的である．

Graf らは金属クラッド共振器内に(6,5)CNT を配置し，近赤外域における強い結合を室温で実現した（図 5(b)）[21]．120 meV というラビ分裂が観測され，加えてナノチューブの密度が高いほどラビ分裂が大きくなる協同効果も示された[21]．光学的励起[21]に続き，マイクロキャビティ集積発光電界効果トランジスタを用いた電気的励起による励起子ポラリトンも室温で報告された[22]．キャリヤ移動度が高いため，非常に高い電流密度（$>10\ \mathrm{kAcm^{-2}}$）においても効率的なポラリトン緩和が

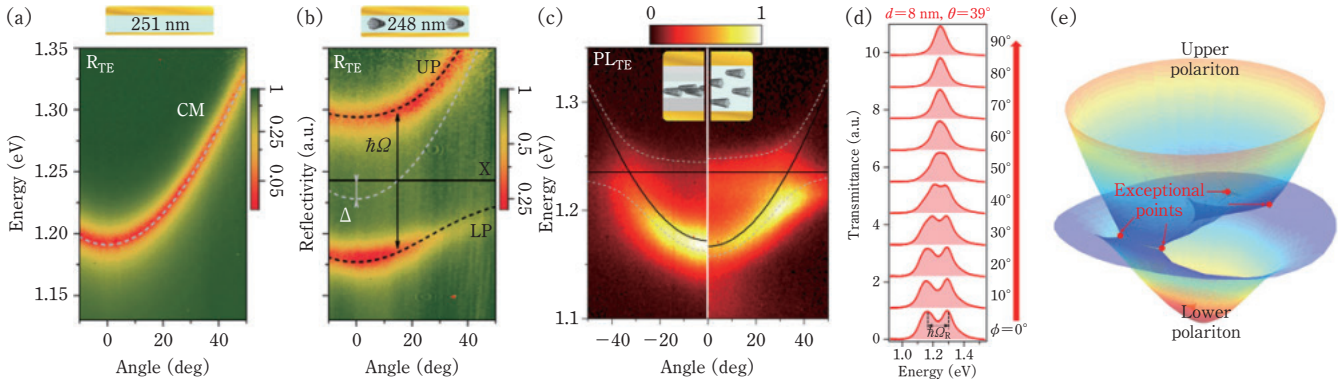


図 5　微小共振器中 CNT 励起子ポラリトンの(**a**)共振器の角度およびスペクトル分解反射率[21]．金クラッド内はポリマーのみ．CM が確認できる．(**b**)(6,5)CNT を含む共振器の角度およびスペクトル分解反射率[21]．X で示されるエネルギーは(6,5)の E_{11} の遷移エネルギーである．白い破線は CM である．X と CM の反交差が起こり，UP と LP の発生が確認できる．ラビ分裂 $\hbar\Omega$ と detuningΔ が確認できる((a)，(b) Adapted with permission from Ref. 21. Copyright 2016 Springer Nature)．(**c**)角度およびスペクトル分解 PL[22]．左側が電気的励起によるもの，右側が光学的励起によるもの（Adapted with permission from Ref. 22. Copyright 2017 Springer Nature)．(**d**)（6,5）配向膜を用いた，0～90° までの偏光と CNT の配向方向との角度 ϕ に対する透過率スペクトル[24]．(**e**)デバイスの UP と LP の分散面マッピング[23]((d)，(e) Adapted with permission from Ref. 23. Copyright 2018 Springer Nature)．

観測された[22]．さらに，光学励起されたものよりも PL 発光の高強度領域が角度 0° 付近に集中しており（図 5(**c**)），緩和が効率的であることがわかった．

Gao らはファブリー・ペローマイクロ共振器内に設置した(6,5)配向膜を用い，室温で結合強度が制御でき赤外域で発光する励起子ポラリトンシステムを開発した[23]．結合強度は偏光とチューブ配向方向との角度により簡単に調節でき（図 5(**d**)），偏光が配向方向に平行なとき超強結合状態（ラビ分裂：329 meV）を示す．この値はワニエ励起子における最大値である．図 5(**e**)はポラリトン分散のマッピングであり，原点に対して対称的に位置する 4 つの特異点が確認でき，量子ランジュバン方程式に基づくモデルによって説明できる．弱結合から強結合を経て超強結合まで連続的に制御できるため，非エルミートおよびトポロジカル励起子の研究，および量子情報処理への応用も期待される[23]．

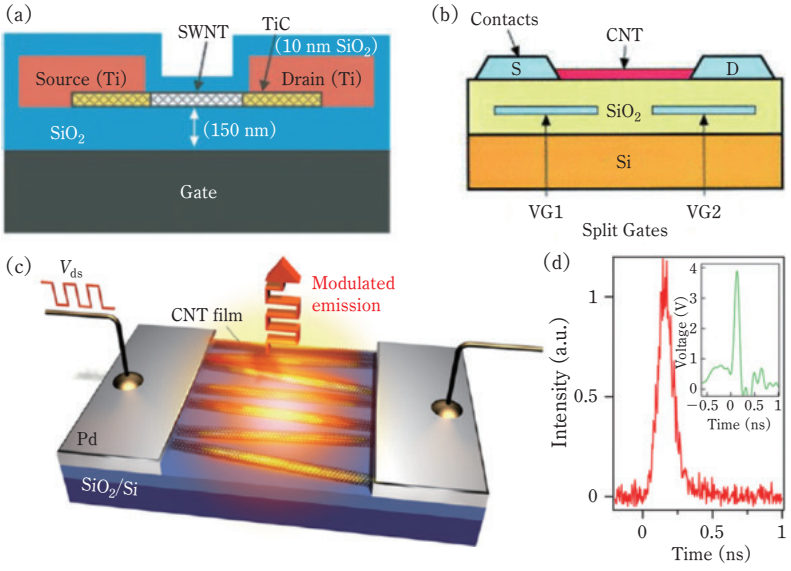


図 6　(**a**) CNT 電界効果型トランジスタ発光素子[24]（Adapted with permission from Ref. 24. Copyright 2003 American Association for the Advancement of Science）と(**b**)CNT ダイオードの模式図[28]（Adapted with permission from Ref. 28. Copyright 2004 AIP Publishing)．(**c**)CNT 超高速発光デバイスと(**d**)その発光応答（インセットはバイアス電圧)[29]((c)，(d) Adapted with permission from Ref. 29. Copyright 2014 American Chemical Society)．

3.4　発光デバイス

CNT の発光特性を生かした発光デバイスの報告もされている．暗励起子や格子欠陥，非発光オージェ再結合により発光効率は高くないが，生成・精製方法の発達や共振器などとの組み合わせにより発光効率の改善がなされてきた．

2003 年に架橋半導体 CNT を利用した電界効果トランジスタ発光デバイスが報告された（**図 6 (a)**)[24]．電極とナノチューブ間にはショットキー障壁が形成され，キャリヤが量子的にトンネルする．正孔と電子の両方が注入される両極性デバイスであり，発光はナノチューブ軸に沿った直線偏光である．ナノチューブが発光する場所と強度はゲート電圧により，電圧がソースドレイン間電圧の半分のときに最大化し，ソースドレインの中心で発光することがわかっている[25]．

その後，電極のデザインと材料の偏光により高電圧印加が可能になった．高電圧でショットキー障壁が小さくなったため，大きなバンドギャップを有する CNT を用いても衝突励起率が増加し，発光が観測できるようになる．よって，直径の小さな CNT でも発光するようになり，従来の発光波長(～1.5 μm)よりも短波長の～1.0 μm での発光が観測された[26]．

pn 接合型の発光デバイスも報告されている[27]．ゲート電極が 2 分割されて，互いに正負逆の電圧が印加される．よって，1 本の CNT 内で p 型と n 型が形成され，これらが pn 接合を形成している（図 6(**b**))[28]．この構造はダイオードとして

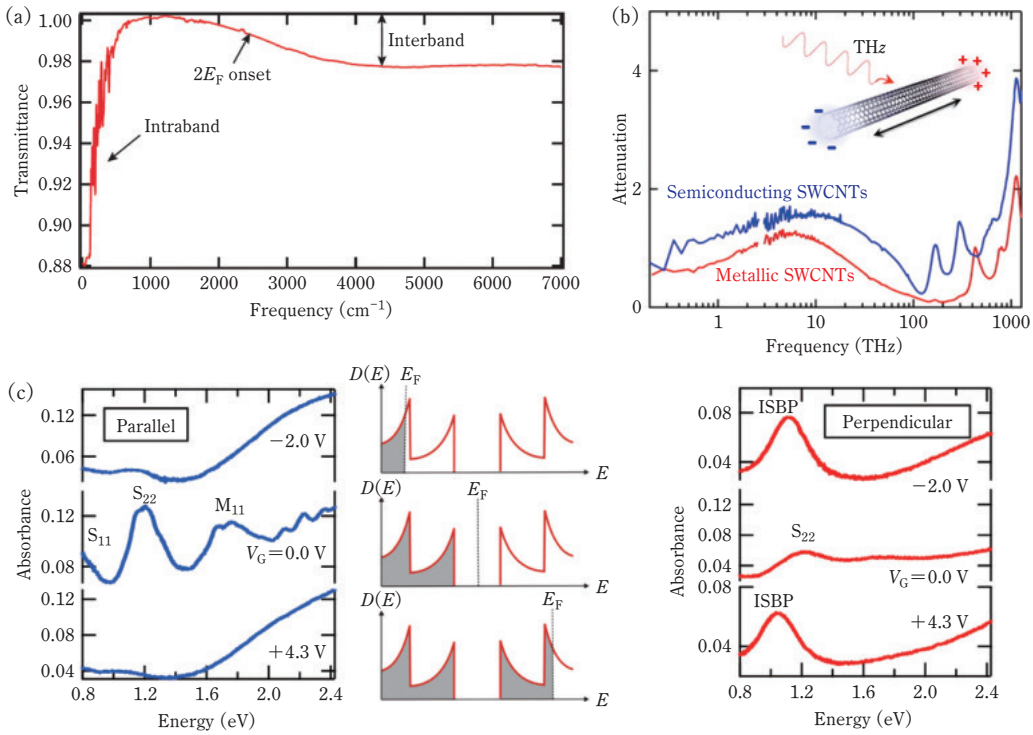


図 7　(**a**)グラフェンの広帯域吸収スペクトル[31]，(**b**)半導体型と金属型 CNT 薄膜の超広帯域吸収スペクトル[34]（(a), (b) Adapted with permission from Ref. 34. Copyright 2013 American Chemical Society）．(**c**)配向 CNT 薄膜の吸収スペクトルの偏光・ゲート電圧依存性[35]（Adapted with permission from Ref. 35. Copyright 2018 Springer Nature）．

動作し，2009 年には発光ダイオードが作製された．発光の半値全幅は～35 meV と狭スペクトルであった[27]．

また，CNT の小さな熱容量を利用した図 6(**c**)のような高速で動作する発光デバイスも報告された[29]．図 6(**d**)のようなパルス幅は～150 ps という超高速な発光応答を示し，LED よりもはるかに速い発光デバイスを実現した．グラフェンの黒体輻射を使った高速発光デバイスも報告され[30]，こちらは～100 ps の応答を実現した．

4.　光吸収，光検知，そしてエネルギー変換

4.1　超広帯域光吸収特性

グラフェンは K 点における線形なバンド分散により，従来の半導体や金属と比べ特異な熱的・電気的・光学的特性を有する．光吸収においてはバンド間遷移とバンド内遷移の両方が寄与し，超広帯域で光を吸収する．**図 7**(**a**)はグラフェンによる光吸収スペクトルを示しており[31]，可視光や近赤外などではバンド間遷移による吸収が大きく影響する．光子エネルギーが $2E_F$（E_F: フェルミエネルギー）より大きいときバンド間遷移が起きるが，特殊なバンド構造と遷移確率のエネルギー依存性により波長にかかわらず入射光の 2.3 % が吸収される．光子エネルギーが $2E_F$ より小さいときは自由電子吸収が支配的で，吸収量はキャリヤ濃度に依存する．遠赤外領域では自由電子による吸収が起き，この帯域では吸収は E_F に大きく依存する[32]．このような吸収特性を変えることで電気的に高速で変化させた高速光変調器も報告されている[33]．

1 次元性により，CNT は強く偏光に依存した光特性を有する．ドープされていない半導体ナノチューブでは強く励起子の効果を受けたバンド間遷移が近赤外～紫外で起き，金属ナノチューブではキャリヤによるテラヘルツ・中赤外吸収に加え，可視～紫外までのバンド間吸収が起きる．図 7(**b**)は，半導体型と金属型の CNT のそれぞれの超広帯域吸収スペクトルである[34]．中赤外から遠赤外は CNT の自由電子による吸収が見られ，近赤外から可視光域では半導体型 CNT と金属型 CNT のバンド間遷移が見られる．

CNT の最近の研究では，フェルミエネルギーが価電子帯または伝導帯内に存在する際にサブバンド間遷移が垂直方向の偏光のみに見られ，近赤外に大きな吸収ピークが観測されることがわかった（図 7(**c**)）[35]．このようなサブバンド間の遷移を使ったデバイスは従来の半導体で量子カスケードレーザーなどが知られ，CNT のような 1 次元物質でもサブバンド間遷移を利用した新たなデバイスの開発が今後期待されている．

4.2　グラフェン光検知器

グラフェンを用いた光検出器は紫外～近赤外までの幅広い帯域を吸収するので，原理的には超広帯域の光を検出可能である．また，電子の高い移動度により高速な検出が期待される．

グラフェン単層の吸収は数 % と小さいため，共振器，導波管，プラズモン構造などにより吸収される光量を増加させる努力がなされてきた．例えば，検出波長に合わせて共振器に光を閉じ込めて吸収を増加させ，60 % 以上の高い光吸収と 21 mA/W という高い感度実現が報告されている[36]．しかし検出波長は共振器により決まるので広帯域性は失われる．そこ

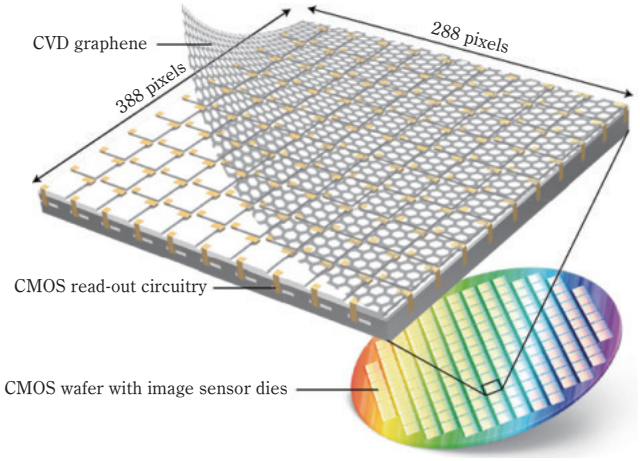


図 8　量子ドット－グラフェン－CMOS イメージングセンサの模式図[38]
(Adapted with permission from Ref. 38. Copyright 2017 Springer Nature).

で，グラフェンを SOI（Silicon-On-Insulator）導波管上に置き，光とエバネッセント結合することで吸収量を増加させ，0.1 A/W の応答，なおかつ通信波長帯（1450～1590 nm）において波長依存性の少ない高速（>20 GHz）応答光検出器も報告されている[37]．

より最近には，量子ドット－グラフェン－CMOS イメージングセンサが報告された．300～2000 nm と従来のシリコン CMOS より広帯域に検出できる（**図 8**）[38]．PbS コロイド状量子ドットが光を吸収し，正孔（または電子）がグラフェンに注入されてグラフェンの導電率を変える．導電率の変化が高い移動度によって 10^8 倍に増大される．この検出器がアレイ状に配置され，イメージングセンサを形成し，近赤外や可視光で果物などの画像も取得されている．

ここ 5 年ほどはグラフェンをほかの原子層物質と組み合わせることによって感度・機能の向上が行われている．例えば，二硫化タングステンなどの半導体型遷移金属ダイカルコゲナイド原子層光検出器の電極として使われ，数 ps で応答する超高速の光検出器などが報告されている[39]．

4.3　ナノチューブ光検知

前述のように，CNT も広帯域で光を吸収するため，広域光検知器として有望である．光応答に基づく光起電性や光導電性は応答速度が速く検出率も高いが，テラヘルツ域などの長波長域における光検知には向かない．一方，熱応答に基づく光熱電性（Photothermoelectric: PTE）やボロメータでは広域における検知が可能である．実際には光起電力効果と PTE 効果が共存することが多く，ナノチューブの金属性やデバイス構成などによりどちらが支配的になるかが決まる．

光起電性による検知器では，光により励起された励起子が電子と正孔に分離されて光電流が発生する．CNT は励起子束縛エネルギーが大きいため，効率的な電子－正孔分離と吸収断面積の向上の 2 つが主な課題である．

電子－正孔分離の効率化のため，バリアフリー両極性ダイオード（Barrier-Free Bipolar Diode: BFBD）やヘテロ接合

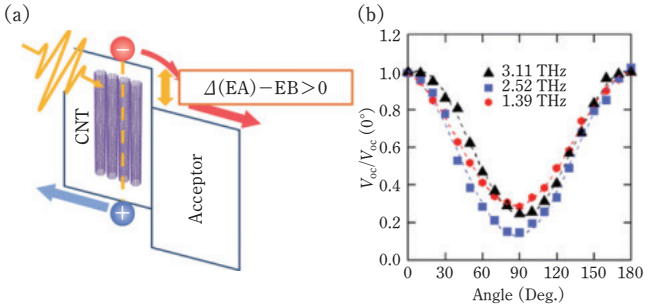


図 9　(**a**) CNT とフラーレン C_{60} による II 型ドナーアクセプタヘテロ接合のエネルギー準位．EA は電子親和力であり EB は励起子結合エネルギー．(**b**) 配向膜による THz 検知器の模式図[46]（Adapted with permission from Ref. 46. Copyright 2014 American Chemical Society).

などのデバイス構造が提案されている．Peng らは半導体 CNT の配向膜に基づく BFBD 構造を作製した．赤外域での検出率は 1.09×10^7 cmHz$^{1/2}$/W だった[40]．半導体 CNT のみの使用により応答が速くなり，配向膜の使用により励起子の非放射緩和が抑えられた．Bindl らは半導体 CNT ／フラーレン平面ヘテロ接合（Planar Heterojunction: PHJ）に基づく検知器を提案した[41,42]．**図 9 (a)** のように，バンドオフセットが励起子結合エネルギーより大きければキャリヤが自発的にポリマーに移動する[42]．検出率は近赤外域で平均 6×10^{11} cmHz$^{1/2}$/W だった[41]．吸収断面積の対策として，膜厚を抑えたまま吸収を上げるためにプラズモン構造の利用も提案されている．Huang らは電極にプラズモン構造を採用して 1650 nm における吸収を増加させ[43]，1.46×10^9 cmHz$^{1/2}$/W の検出率はプラズモン構造をもたないものの約 10 倍だった．

PTE 検出器はゼーベック効果に基づく．すなわち，光がデバイスを加熱し，デバイスのチャネルに沿って温度勾配が生まれ，光電圧もしくは光電流が発生する．CNT は光吸収が強いため温度上昇が大きく，また電子的な分離をすればゼーベック係数が～160 V/K 程度と大きい[44] ため，PTE 検知器として有望である．ランダムな CNT 膜を用いた自立型 pn 接合に基づく検出器は可視光域から近赤外域において 2×10^6 cmHz$^{1/2}$/W の検出率を示した[45]．配向膜を用いると赤外域での応答速度が上がり偏光の検出も可能となる pn 接合をもつ配向膜に基づき，THz 域で動作する PTE 検出器も報告された（図 9 (**b**)）[46]．この PTE 検出器は 1～3 THz において平均 5×10^6 cmHz$^{1/2}$/W の検出率を示した[47]．近年，Suzuki らによりフレキシブルかつウェアラブルで 3D のイメージングも可能な THz スキャナが報告された[48]．検出器は 0.14～39 THz という広域で動作し，人の手のイメージングにも成功した．

5.　むすび

CNT の発見から 27 年となるが，その材料の精製にもデバイス構造の作製にも新たな展開が起き，発光素子や受光素子などのさまざまな応用の実現に向けてとても有望な報告が続いている．また，グラフェンを起点として原子層単層の研究が始

まったが，六方晶窒化ホウ素や遷移金属ダイカルコゲナイドの半導体，または金属型物質と比べてもグラフェンは特異なバンド構造により一線を画する物質であり，物性研究とオプトエレクトロニクスデバイスの両方でさまざまな研究がなされている．両物質間あるいはほかの 2 次元物質とのヘテロ接合作製の技術も進んできており，基礎と応用の両面に今後ますます面白い展開が期待される．

文　献

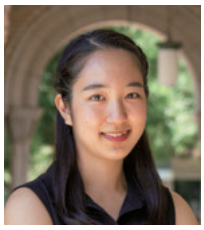
1) H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley: Nature **318**, 162 (1985).
2) S. Iijima: Nature **354**, 56 (1991).
3) K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, and A.A. Firsov: Science **306**, 666 (2004).
4) B. Liu, F. Wu, H. Gui, M. Zheng, and C. Zhou: ACS Nano **11**, 31 (2017).
5) M. Zheng: Top. Curr. Chem. **375**, 13 (2017).
6) S. Ghosh, S.M. Bachilo, and R.B. Weisman: Nat. Nanotechnol. **5**, 443 (2010).
7) H. Liu, D. Nishide, T. Tanaka, and H. Kataura: Nat. Commun. **2**, 309 (2011).
8) G. Ao, J.K. Streit, J.A. Fagan, and M. Zheng: J. Am. Chem. Soc. **138**, 16677 (2016).
9) K. Hata, D.N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, and S. Iijima: Science **306**, 1362 (2004).
10) C.L. Pint, Y.Q. Xu, S. Moghazy, T. Cherukuri, N.T. Alvarez, E.H. Haroz, S. Mahzooni, S.K. Doorn, J. Kono, M. Pasquali, and R.H. Hauge: ACS Nano **4**, 1131 (2010).
11) X. He, W. Gao, L. Xie, B. Li, Q. Zhang, S. Lei, J.M. Robinson, E.H. Haroz, S.K. Doorn, W. Wang, R. Vajtai, P.M. Ajayan, W.W. Adams, R.H. Hauge, and J. Kono: Nat. Nanotechnol. **11**, 633 (2016).
12) N. Komatsu, W. Gao, P. Chen, C. Guo, A. Babakhani, and J. Kono: Adv. Funct. Mater. **27**, 1606022 (2017).
13) S. Nanot, E.H. Hároz, J.-H. Kim, R.H. Hauge, and J. Kono: Adv. Mater. **24**, 4977 (2012).
14) A. Srivastava, H. Htoon, V.I. Klimov, and J. Kono: Phys. Rev. Lett. **101**, 087402 (2008).
15) H.J. Kimble, M. Dagenais, and L. Mandel: Phys. Rev. Lett. **39**, 691 (1977).
16) A. Ishii, T. Uda, and Y.K. Kato: Phys. Rev. Appl. **8**, 054039 (2017).
17) X. Ma, N.F. Hartmann, J.K.S. Baldwin, S.K. Doorn, and H. Htoon: Nat. Nanotechnol. **10**, 671 (2015).
18) A. Högele, C. Galland, M. Winger, and A. Imamoğlu: Phys. Rev. Lett. **100**, 217401 (2008).
19) T. Endo, J. Ishi-hayase, and H. Maki: Appl. Phys. Lett. **106**, 113106 (2015).
20) X. He, N.F. Hartmann, X. Ma, Y. Kim, R. Ihly, J.L. Blackburn, W. Gao, J. Kono, Y. Yomogida, A. Hirano, T. Tanaka, H. Kataura, H. Htoon, and S.K. Doorn: Nat. Photonics **11**, 577 (2017).
21) A. Graf, L. Tropf, Y. Zakharko, J. Zaumseil, and M.C. Gather: Nat. Commun. **7**, 13078 (2016).
22) A. Graf, M. Held, Y. Zakharko, L. Tropf, M.C. Gather, and J. Zaumseil: Nat. Mater. **16**, 911 (2017).
23) W. Gao, X. Li, M. Bamba, and J. Kono: Nat. Photonics **12**, 362 (2018).
24) J.A. Misewich, R. Martel, P. Avouris, J.C. Tsang, S. Heinze, and J. Tersoff: Science **300**, 783 (2003).
25) M. Freitag, J. Chen, J. Tersoff, J.C. Tsang, Q. Fu, J. Liu, and P. Avouris: Phys. Rev. Lett. **93**, 076803 (2004).
26) N. Hibino, S. Suzuki, H. Wakahara, Y. Kobayashi, T. Sato, and H. Maki: ACS Nano **5**, 1215 (2011).
27) T. Mueller, M. Kinoshita, M. Steiner, V. Perebeinos, A.A. Bol, D.B. Farmer, and P. Avouris: Nat. Nanotechnol. **5**, 27 (2010).
28) J.U. Lee, P.P. Gipp, and C.M. Heller: Appl. Phys. Lett. **85**, 145 (2004).
29) T. Mori, Y. Yamauchi, S. Honda, and H. Maki: Nano Lett. **14**, 3277 (2014).
30) Y. Miyoshi, Y. Fukazawa, Y. Amasaka, R. Reckmann, T. Yokoi, K. Ishida, K. Kawahara, H. Ago, and H. Maki: Nat. Commun. **9**, 1279 (2018).
31) W. Gao, Q. Zhang, L. Ren, Z. Jin, J.-H. Kim, and J. Kono, in edited by M. Betz, A.Y. Elezzabi, J.-J. Song, and K.-T. Tsen: Proc. SPIE **8984**, 89840K-1 (2014).
32) Z.Q. Li, E.A. Henriksen, Z. Jiang, Z. Hao, M.C. Martin, P. Kim, H.L. Stormer, and D.N. Basov: Nat. Phys. **4**, 532 (2008).
33) C.T. Phare, Y.H. Daniel Lee, J. Cardenas, and M. Lipson: Nat. Photonics **9**, 511 (2015).
34) Q. Zhang, E.H. Hároz, Z. Jin, L. Ren, X. Wang, R.S. Arvidson, A. Lüttge, and J. Kono: Nano Lett. **13**, 5991 (2013).
35) K. Yanagi, R. Okada, Y. Ichinose, Y. Yomogida, F. Katsutani, W. Gao, and J. Kono: Nat. Commun. **9**, 1121 (2018).
36) M. Furchi, A. Urich, A. Pospischil, G. Lilley, K. Unterrainer, H. Detz, P. Klang, A.M. Andrews, W. Schrenk, G. Strasser, and T. Mueller: Nano Lett. **12**, 2773 (2012).
37) X. Gan, R.J. Shiue, Y. Gao, I. Meric, T.F. Heinz, K. Shepard, J. Hone, S. Assefa, and D. Englund: Nat. Photonics **7**, 883 (2013).
38) S. Goossens, G. Navickaite, C. Monasterio, S. Gupta, J.J. Piqueras, R. Pérez, G. Burwell, I. Nikitskiy, T. Lasanta, T. Galán, E. Puma, A. Centeno, A. Pesquera, A. Zurutuza, G. Konstantatos, and F. Koppens: Nat. Photonics **11**, 366 (2017).
39) M. Massicotte, P. Schmidt, F. Vialla, K.G. Schädler, A. Reserbat-Plantey, K. Watanabe, T. Taniguchi, K.J. Tielrooij, and F.H.L. Koppens: Nat. Nanotechnol. **11**, 42 (2016).
40) Q. Zeng, S. Wang, L. Yang, Z. Wang, T. Pei, Z. Zhang, L.-M. Peng, W. Zhou, J. Liu, W. Zhou, and S. Xie: Opt. Mater. Express **2**, 839 (2012).
41) D.J. Bindl, M.Y. Wu, F.C. Prehn, and M.S. Arnold: Nano Lett. **11**, 455 (2010).
42) M.S. Arnold, J.L. Blackburn, J.J. Crochet, S.K. Doorn, J.G. Duque, A. Mohite, and H. Telg: Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 14896 (2013).
43) H. Huang, F. Wang, Y. Liu, S. Wang, and L.-M. Peng: ACS Appl. Mater. Inter. **9**, 12743 (2017).
44) Y. Nakai, K. Honda, K. Yanagi, H. Kataura, T. Kato, T. Yamamoto, and Y. Maniwa: Appl. Phys. Express **7**, 025103 (2014).
45) B.C. St-Antoine, D. Ménard, and R. Martel: Nano Lett. **11**, 609 (2011).
46) X. He, N. Fujimura, J.M. Lloyd, K.J. Erickson, A.A. Talin, Q. Zhang, W. Gao, Q. Jiang, Y. Kawano, R.H. Hauge, F. Leonard, and J. Kono: Nano Lett. **14**, 3953 (2014).
47) X. He, F. Léonard, and J. Kono: Adv. Opt. Mater. **3**, 989 (2015).
48) D. Suzuki, S. Oda, and Y. Kawano: Nat. Photonics **10**, 809 (2016).

(2018 年 7 月 1 日　受理)

Profile

勝谷　郁也（かつたに　ふみや）

2013 年に工学学士を独立行政法人大学評価・学位授与機構より取得．14 年大阪大学大学院基礎工学研究科システム創成専攻電子光科学領域修了．同大学で招聘研究員の後，14 年より米国ライス大学電気コンピュータ工学科博士課程に在籍．



小松　夏実（こまつ　なつみ）

2017 年に工学学士を慶應義塾大学理工学部物理情報工学科より取得．現在，米国ライス大学電気コンピュータ工学科 Ph.D.課程 2 年生．

河野　淳一郎（こうの　じゅんいちろう）

1992 年東京大学修士号取得．95 年に米国ニューヨーク州立大学バッファロー校物理博士号取得．カリフォルニア大学サンタバーバラ校ポスドク研究員，スタンフォード大学研究員を経て 00 年ライス大学助教授に就任．ライス大学電気コンピュータ工学科，物理天文学科，および材料科学ナノエンジニアリング学科教授．